

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

04.06.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年11月16日

REC'D 27 JUL 1999

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第325264号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

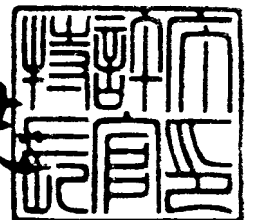
東レ株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 I(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山田佐平



出証番号 出証特平11-3045012

【書類名】 特許願

【整理番号】 35K00280-A

【提出日】 平成10年11月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B65D 19/32

【発明の名称】 多孔質導電シート及びその製造方法

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 井上 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質導電シート及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有することを特徴とする、多孔質導電性シート。

【請求項 2】 実質的に該無機導電繊維と該無機導電粒子のみからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 3】 実質的に該無機導電繊維、該無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 4】 該無機導電繊維が炭素繊維であることを特徴とする、請求項 1 乃至は 3 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 5】 該無機導電粒子が炭素粒子であることを特徴とする、請求項 1 乃至は 4 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 6】 該無機導電粒子が膨張黒鉛粒子であることを特徴とする、請求項 1 乃至は 4 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 7】 該無機導電繊維の長さが 3 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至は 6 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 8】 該無機導電粒子の直径が該無機導電繊維の直径の $1/2$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至は 7 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 9】 少なくとも膨張黒鉛を含み、厚み方向に気体透過性を有することを特徴とする、多孔質導電性シート。

【請求項 10】 実質的に無機材料のみからなることを特徴とする、請求項 9 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 11】 実質的に無機材料と撥水性の高分子材料のみからなることを特徴とする、請求項 9 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 12】 2 枚のガラス状炭素板の間に挟んで 0.98 MPa の一様な面圧を加えたときの抵抗が $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項 1 乃至は 1

1のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項13】 厚み方向に0.98MPaの様な面圧を加えたときの厚みが0.03～0.3mm、目付が10～100g/m²の範囲内にある、請求項1乃至は12のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項14】 燃料電池に用いられる、請求項1乃至は13のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項15】 請求項1乃至は13のいずれかに記載の多孔質導電性シートからなる燃料電池用集電体。

【請求項16】 請求項15に記載の集電体と、触媒層とを層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

【請求項17】 請求項15に記載の集電体と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

【請求項18】 請求項16または17に記載のユニットを有する燃料電池。

【請求項19】 請求項18の燃料電池によって駆動される移動体。

【請求項20】 請求項1乃至は13のいずれかに記載の多孔質導電性シートの製造方法であって、少なくとも該無機導電繊維と該無機導電粒子を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有するシートを、シート面と垂直な方向に加圧する工程を含む、多孔質導電性シートの製造方法。

【請求項21】 請求項1乃至は13のいずれかに記載の多孔質導電性シートの製造方法であって、少なくとも該無機導電繊維と該無機導電粒子と第三の成分を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有するシートから第三の成分を除去する工程を含む、多孔質導電性シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、流体の透過性と導電性が要求される用途、例えば電極用途に用いられる。なかでも固体高分子型燃料電池において集電体として用いられる多孔質導電性シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池の集電体には、集電機能に加えて電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求される。また、集電体を構成する材料には、導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度等が必要とされる。

【0003】

このような燃料電池の集電体としては、たとえば特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、特開平7-220735号公報に記載されるような、炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板を用いたものが知られている。しかしながら、このような集電体は、まず炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体を作り、これに樹脂を含浸または混合し、さらに焼成することによって作ることから製造コストが高い。また、密度が低い場合には、電極製造時や電池に組んだときの加圧により結着炭素が壊れやすいという問題もある。

【0004】

製造コストの問題を解決する方法として、特開平7-105957号公報や特開平8-7897号公報は、紙状の炭素短繊維集合体を集電体として用いることを提案している。このような集電体は、厚さ方向の電気抵抗が高い。

【0005】

厚さ方向の電気抵抗を改善する方法としては、例えばWO9827606に記載される不織布状の繊維集合体に導電性フィラーを添加する方法が示されている。

【0006】

しかしフィラーの種類は特定されていない。フィラーの例としてカーボンブラック、黒鉛粒子、炭化ホウ素が挙げられているが、カーボンブラックは粒子径が非常に小さいため粒子の脱落、流出が起こりやすく、黒鉛粒子や炭化ホウ素は硬い粒子のため繊維集合体を加圧したときに粒子が脱落しやすい。また、これらの粒子は抵抗値を低くする効果も十分でないという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、電気抵抗が低く、壊れにくく、脱落が少なく、しかも安価な多孔質導電性シートを提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明において、上記目的は、少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有することを特徴とする、多孔質導電性シートにより達成される。

【0009】

また、本発明のもう一つの態様として、少なくとも膨張黒鉛を含み、厚さ方向に気体透過性を有する、多孔質導電性シートにより達成される。

【0010】

さらに、該多孔質導電性シートの製造方法であって、少なくとも該無機導電繊維と該無機導電粒子を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有するシートを、シート面と垂直な方向に加圧する工程を含む、多孔質導電性シートの製造方法により達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に係る多孔質導電性シートは、少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子を含み、無機導電粒子が柔軟性を有することを特徴とする。

【0012】

多孔質導電性シートは厚さ方向に気体を透過する程度の多孔性を有すればよい。

【0013】

厚さ方向の気体透過性として、多孔質導電性シートは、厚み方向への面圧による加圧を行わない状態で、厚み方向に14cm/秒の空気を透過させたときの圧力損失が、40mmAq以下であるのが好ましい。より好ましいのは15mmAq

以下であり、さらに好ましいのは 5 mm A q 以下である。圧力損失が大きいと燃料電池の集電体として十分な気体透過を得ることができない。

【0014】

導電繊維と導電粒子が無機材料であることにより、耐熱性、耐酸化性、耐溶出性に優れた材料となる。

【0015】

無機導電繊維としては炭素繊維、金属繊維、セラミクス繊維等があるが、炭素繊維、金属繊維が好ましく、炭素繊維がさらに好ましい。セラミクス繊維は導電性が低く、金属繊維は金属の溶出の点で炭素繊維に劣る。

【0016】

無機導電性粒子としては炭素粒子、金属粒子、セラミクス粒子等があるが、炭素粒子、金属粒子が好ましく、炭素粒子がさらに好ましい。セラミクス粒子は導電性が低く、金属粒子は耐溶出性が低い。

【0017】

無機導電繊維の抵抗率は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。より好ましくは $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。無機導電繊維の抵抗率が高いと多孔質導電性シートの電気抵抗が高くなる。無機導電粒子の抵抗率は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。より好ましくは $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。無機導電粒子の抵抗率が高いと多孔質導電性シートの電気抵抗が高くなる。

【0018】

無機導電性粒子の柔軟性は、例えば、以下に示す圧縮復元率 R_c で評価できる。

【0019】

粒子に一方向の加圧を行い、1分加圧した後圧力を解除する。加圧する前の加圧方向の長さを L 、加圧時の加圧方向の長さを L_2 、加圧を解除した後の加圧方向の長さを L_3 として、圧縮復元率 R_c を下式に示す。ここで $L_2 = 0.8 \times L$ とする。

【0020】

$$R_c = (L_3 - L_2) \times 100 / (L - L_2)$$

この圧縮復元率が60%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

【0021】

また、例えば、無機導電粒子の弾性率を無機導電繊維の弾性率で除した値が0.1以下が好ましく、0.03以下がより好ましく、0.01以下がさらに好ましい。

【0022】

さらにまた、例えば、無機導電繊維と無機導電粒子を接触させ、無機導電繊維と無機導電粒子を押しつける方向に加圧し、加圧方向の長さが加圧前の80%になったときの、無機導電繊維の加圧方向の長さの減少値を無機導電粒子の加圧方向の長さの減少値で除した値が0.1以下が好ましく、0.03以下がより好ましく、0.01以下がさらに好ましい。

【0023】

このように加圧によって変形しうる柔軟性を有する無機導電性粒子を用いた多孔質導電性シートは、厚さ方向への加圧によって無機導電性粒子が変形し、無機導電性繊維と無機導電性粒子の接触面積が増大することで多孔質導電性シートに含まれる有機物をのりこえて粒子が変形し広がることにより電気抵抗の低減が達成され、また粒子の脱落も起こりにくい。さらに柔軟性を有する無機導電性粒子を含むことで加圧による無機導電繊維の破壊を防止することができる。無機導電性粒子には柔軟性を有しないものを含んでもよいが、30重量%以上が柔軟性を有することが好ましく、50重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましい。

【0024】

無機導電性粒子の形状は球や直方体形状に近い、通常想起される形状の他、繊維状、シート状、毛玉状や多孔質形状等どのような形状でもよい。

【0025】

このような多孔質導電シートの製造方法としては無機導電繊維からなるシートに無機導電粒子を添加する方法と無機導電繊維と無機導電粒子を用いてシートを製造する方法があるが、製造工程を減らし、安価な多孔質導電性シートを得るた

めには無機導電繊維と無機導電粒子を用いてシートを製造する方法が好ましい。特に、無機導電繊維の直径の50%以上の直径の無機導電粒子を用いて均一な多孔質導電シートを得るためには無機導電繊維と無機導電粒子を用いてシートを製造する方法が好ましい。

【0026】

無機導電粒子は膨張黒鉛であることが好ましい。膨張黒鉛は加圧により可塑的に変形することで無機導電繊維との接触面積が増大し、電気抵抗の低減効果が極めて大きい。膨張黒鉛を含む導電性シートの製造方法としては、膨張黒鉛そのものを用いる場合と膨張黒鉛前駆体を用いてシート化した後、加熱により膨張黒鉛前駆体を膨張黒鉛とする方法がある。

【0027】

多孔質導電シートには無機導電繊維、無機導電粒子の他に接着などの効果を目的として有機物等が含まれることがある。無機導電繊維、無機導電粒子以外の物質は12重量%以下が好ましく、8重量%以下が好ましく、4重量%以下がさらに好ましい。無機導電繊維、無機導電粒子以外の物質が多い場合電気抵抗が高くなる。

【0028】

多孔質導電シートは、実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなることがさらに好ましい。ここで、実質的とは、無機導電繊維と無機導電粒子以外の物質が1重量%以下であることを意味する。実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなることは、多孔性導電シートの耐熱性、耐酸化性を高めることや、導電シートからの溶出物を減らすことに効果がある。

【0029】

実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなる多孔質導電性シートを製造する方法は、実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみを用いて多孔質導電シートを製造する方法や溶媒への溶出、加熱等により多孔質導電シートから無機導電繊維と無機導電粒子以外の材料を取り除く方法等が挙げられる。実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなる多孔質導電性シートにおいては、柔軟性を有する無機導電粒子が加圧により可塑的変形をすることが好ましい。無機導電粒子が

加圧により可塑的変形をすることで接着効果を発揮する。

【0030】

多孔質導電シートを燃料電池用集電体として用いる場合には、多孔質導電シートに撥水性を付与することが求められる。このため多孔質導電シートに撥水性の高分子材料を含むことが好ましく、多孔質導電性シートが実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみからなることが好ましい。ここで、実質的とは、無機導電繊維、無機導電粒子と撥水性の高分子材料以外の物質が1重量%以下であることを意味する。実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみからなることは、多孔質導電シートの耐熱性、耐酸化性を高めることや、導電シートからの溶出物を減らすことに効果がある。実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみからなる多孔質導電性シートを製造する方法は、実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみを用いて多孔質導電シートを製造する方法や溶媒への溶出、加熱等により多孔質導電シートから無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の材料を取り除く方法等が挙げられる。

【0031】

多孔質導電性シートに含まれる無機導電繊維は、シートの形態保持性のため織布や不織布構造をなしていることが好ましく、安価な多孔質導電性シートとするために不織布構造をなしていることが好ましい。無機導電繊維の重量平均による繊維長は3mm以上が好ましく、5mm以上がさらに好ましい。繊維長が短いとシートの形態保持性が低く、接着効果を高めるために無機導電繊維と無機導電粒子以外の材料が多く必要になり電気抵抗が高くなる。無機導電繊維が不織布構造をなしている場合、均一な不織布構造を得るために平均繊維長は30mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましく、9mm以下がさらに好ましい。

【0032】

無機導電粒子の直径は無機導電繊維の直径の1/2以上であることが好ましく、2倍以上がより好ましく、8倍以上がさらに好ましい。無機導電粒子の直径は3 μ m以上が好ましく、14 μ m以上がより好ましく、50 μ m以上がさらに好ましい。ここで無機導電粒子および無機導電繊維の直径はいずれも平均直径とす

る。無機導電粒子の直径が小さいと厚み方向に炭素繊維間をつなぐ無機導電粒子が多数必要になり無機導電粒子間の接点が多くなり電気抵抗を低くする効果が小さくなる。これに比べて、本発明の無機導電性粒子では、加圧処理、シート成形時、あるいは使用時の圧力などにより、殆ど破壊乃至は粉碎されることなく扁平状に変形して、特に前記粒径範囲の場合、電気抵抗を低くするものと考えられる。扁平の程度は圧縮復元率から算定できる。また繊維が複雑に積層していることもあるので、扁平といっても、平らな形状であるとは限らず、3次元的に曲がりくねった曲面形状等を有している形状であることが多い。

【0033】

本発明のもう一つの態様は、少なくとも膨張黒鉛を含み、厚み方向に気体透過性を有する多孔質導電性シートを特徴とするものである。

【0034】

厚さ方向の気体透過性として、多孔質導電性シートは、厚み方向への面圧による加圧を行わない状態で、厚み方向に14 cm/秒の空気を透過させたときの圧力損失が、40 mmAq以下であるのが好ましい。より好ましいのは15 mmAq以下であり、さらに好ましいのは5 mmAq以下である。圧力損失が大きいと燃料電池の集電体として十分な気体透過を得ることができない。

【0035】

上記第二の多孔質導電シートは膨張黒鉛のみからなってもよいが、シートの引っ張りや圧縮に対する強度を高めるため、繊維状や粒子状の材料を含むことが好ましい。さらに、実質的に無機材料のみからなることや、実質的に無機材料と撥水性の高分子材料のみからなることが好ましい。無機材料は炭素材料であることが好ましい。ここで、実質的にとは、無機材料以外の物質が1重量%以下であること、および無機材料と撥水性高分子材料以外の物質が1重量%以下であることを意味する。実質的に無機材料や撥水性高分子以外の材料を含まないこと、さらには実質的に無機材料や撥水性高分子以外の材料を含まないことは、多孔性導電シートの耐熱性、耐酸化性を高めることや、導電シートからの溶出物を減らすことに効果がある。

【0036】

本発明の多孔質導電シートを2枚のガラス状炭素板の間に挟んで0.98 MPaの様な面圧を加えたときの抵抗は $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がさらに好ましい。

【0037】

抵抗の測定においては、幅50 mm、長さ200 mm、厚み1.5 mmの平滑表面を有するガラス状炭素板に幅50 mm、長さ200 mm、厚み0.1 mmの銅箔を重ねたものを2枚用意する。これを試験電極と呼ぶ。2枚の試験電極をガラス状炭素板同士を向かい合わせて中央部で直交するように重ねる。多孔質導電性シートを直径46 mmの円形にカットし、ガラス状炭素板の重なった部分に挟み、多孔質導電性シートの面積に対して0.98 MPaの圧力となるよう加圧する。2枚の試験電極の一端に電流用の端子を設け、他端に電圧用の端子を設ける。電流用の端子を用いて2枚の試験電極の間に1 Aの電流を流す。電圧用端子間の電圧V (V)を測定し次式により抵抗R ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)を算出する。ここで π は円周率である。

【0038】

$$R = V \times 2.3 \times 2.3 \times \pi \times 1000$$

多孔質導電性シートの厚み方向に0.98 MPaの様な面圧を加えたときの厚みは0.03~0.3 mmが好ましい。より好ましくは0.05~0.25 mm、さらに好ましくは0.07~0.2 mmである。厚みが薄いと強度が低くなる。また燃料電池の集電体として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。厚みが厚いと電気抵抗が高くなる。なお、厚みは、集電体を均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板で挟み、0.98 MPaの様な面圧で加圧し、集電体を挟まないときと挟んだときの上下の圧子の間隔の差から求める。圧子の間隔の測定においては、圧子の中心点を挟む両端で微小変位検出装置により圧子の間隔を測定し、両端の間隔の平均値として圧子の間隔を算出する。様な面圧とするために、一方の圧子は球座で受けて上下の圧子の加圧面のなす角度を可変にする。

【0039】

多孔質導電性シートの目付は $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 80 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。目付が軽いと強度が低くなる。また燃料電池の集電体として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。目付が重いと電気抵抗が高くなる。

【0040】

さて、本発明の多孔質導電性シートは 300°C 以下の温度で使用する低温型燃料電池用材料、なかでも固体高分子型燃料電池用集電体の安価で電気抵抗が低く加圧により壊れにくい材料として好適に用いることができる。多孔質導電性シートを用いた集電体と触媒層、または多孔質導電性シートを用いた集電体と触媒層、高分子電解質膜とを層状に配置して燃料電池用ユニットを構成し、これらの集電体またはユニットによって燃料電池が構成して、上述の効果により良好な特性を発揮するとともに、安価な燃料電池となり、自動車、船舶等の移動体の駆動用に好適である。特に安価さを求められる自動車を駆動する燃料電池として好適である。

【0041】

多孔質導電性シートの製造において、少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子を含み、無機導電粒子が柔軟性を有するシートを、シート面と垂直な方向に加圧する工程を含む方法は、無機導電繊維と無機導電粒子を接着させることでシートの強度を増し、無機導電粒子の脱落を防止し、多孔質導電性シートの電気抵抗を低くする方法として有効である。特に無機導電粒子が可塑的に変形する場合に有効である。さらに、無機導電繊維と無機導電粒子以外の物質、または無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の物質が8重量%以下の場合に有効であり、4重量%以下でより有効であり、1重量%以下でさらに有効である。

【0042】

多孔質導電性シートの製造において、少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子と第三の成分を含み、無機導電粒子が柔軟性を有するシートから第三の成分を除去する工程を含む方法は、多孔質導電性シートに含まれる無機導電繊維と無機導

電粒子以外の物質、または無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の物質を少なくし、その結果、多孔質導電性シートの電気抵抗を低く、耐熱性、耐酸化性を高めるために有効である。

【0043】

【実施例】

(比較例1)

長さ6mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコール(PVA)とポリ酢酸ビニル(酢ビ)の混合物(重量比1:3)からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は 30 g/m^2 、PVAと酢ビの混合物の含有率は22%であった。

【0044】

(比較例2)

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維を用い、PVAと酢ビの混合物の含有率を変えた他は比較例1と同様にして多孔質導電性シートを得た。

【0045】

(比較例3)

比較例2の多孔質導電性シートを不活性雰囲気下で 800°C に加熱して、PVAと酢ビの混合物を除去した。

【0046】

(比較例4)

トレカクロス(東レ(株)製)CO6349Bを不活性雰囲気下で 800°C に加熱して、サイジング剤を除去した。

【0047】

(実施例1, 2)

膨張黒鉛粉末(PFパウダー4, 東洋炭素(株)製, かさ密度 0.039 g/cm^3 , 平均粒径 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$)を比較例1, 2の多孔質導電性シートの両表面にふりかけ、加圧により接着させて、多孔質導電性シートを得た。膨張黒

鉛粉末の原料シートの圧縮復元率を表1に示す。

【0048】

(実施例3)

膨張黒鉛粉末(東洋炭素(株)製, かさ密度 0.131 g/cm^3 , 平均粒径 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)を水中に分散させ、比較例3の多孔質導電性シートに塗布した後、乾燥により水を除去して、多孔質導電性シートを得た。

【0049】

(実施例4)

実施例3の多孔質導電性シートに線圧 50 kg/cm でロールプレスをして、多孔質導電性シートを得た。

【0050】

(実施例5)

膨張黒鉛粉末(東洋炭素(株)製, かさ密度 0.131 g/cm^3 , 平均粒径 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)をPVAを溶解した水中に分散させ、比較例3の多孔質導電性シートに塗布した後、乾燥により水を除去して、多孔質導電性シートを得た。

【0051】

(実施例6)

実施例5の多孔質導電性シートに線圧 50 kg/cm でロールプレスをして、多孔質導電性シートを得た。

【0052】

(実施例7)

膨張黒鉛粉末(PFパウダー4, 東洋炭素(株)製, かさ密度 0.039 g/cm^3 , 平均粒径 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$)を比較例4の多孔質導電性シートの両表面にふりかけ、加圧により接着させて、多孔質導電性シートを得た。

【0053】

(実施例8)

長さ 12 mm にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4, 東洋炭素(株)製, かさ密度 0.039 g/cm^3 , 平均粒径 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$)を重量比で62:38に混合して水中で分散、金網上に抄造し、

炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコール（PVA）とポリ酢酸ビニル（酢ビ）の混合物（混合比 1 : 3）からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は 43 g/m^2 、PVA と酢ビの混合物の含有率は 10 % であった。

【0054】

（実施例 9）

長さ 12 mm にカットした PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PF パウダー 4、東洋炭素（株）製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ ）を重量比で 1 : 2 に混合して水中で分散、金網上に抄造し、ナトリウムカルボキシメチルセルロース（CMC）の水溶液を含浸後、2 枚の濾紙に挟んで軽く加圧して水分除去、濾紙を外した後乾燥し、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は 68 g/m^2 、CMC の含有率は 1 % であった。

【0055】

（比較例 5）

アセチレンブラック粉末を PVA を溶解した水中に分散させ、比較例 3 の多孔質導電性シートに塗布した後、乾燥により水を除去した後、線圧 50 kg/cm でロールプレスをして、多孔質導電性シートを得た。

【0056】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6 の多孔質導電性シートに関するデータを表 1 に示す。実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6 の抵抗、厚み、空気透過時の差圧測定データも表 1 に示す。

【0057】

【表1】

表1

	導電粒子		目付 (g/m ²)	重量比(%)			0.98MPa加 圧時の電 気抵抗 (mΩ・cm ²)	0.98MPa 加圧時の 厚み (mm)	空気を 14cm/秒 透過時 の差圧 (mmAq)
	種類	圧縮 復元率 (%)		炭素 繊維	粒子	結着高 分子			
実施例1	膨張黒鉛	12	42	57	27	16	32	0.13	0.5
実施例2	膨張黒鉛	12	81	75	21	4	20	0.08	0.4
実施例3	膨張黒鉛	15	59	40	60	0	7	0.08	—
実施例4	膨張黒鉛	15	140	17	83	0	5	0.11	—
実施例5	膨張黒鉛	15	64	37	50	13	31	0.14	—
実施例6	膨張黒鉛	15	64	37	50	13	16	0.07	—
実施例7	膨張黒鉛	12	216	95	5	0	22	0.25	—
実施例8	膨張黒鉛	12	43	55	35	10	51	—	0.6
実施例9	膨張黒鉛	12	68	33	66	1	11	—	10
比較例1	なし	—	30	78	0	22	171	0.12	0.4
比較例2	なし	—	25	95	0	5	58	0.08	0.3
比較例3	なし	—	24	100	0	0	25	0.08	—
比較例4	なし	—	208	100	0	0	32	0.24	—
比較例5	7ヶフルッ グラファイト	—	57	41	53	6	31	0.13	—

(圧縮復元率の計算方法)

$$Rc = (L3 - L2) \times 100 / (L - L2)$$

加圧条件：粒子に一方向の加圧を行い、1分加圧した後圧力を解除する。

【0058】

Rc：圧縮復元率

L：加圧する前の加圧方向の長さ

L2：加圧時の加圧方向の長さ

L3：加圧を解除した後の加圧方向の長さ

実施例 1～9 と比較例 1～4 から膨張黒鉛粒子が加わることで、電気抵抗が大幅に低下することが分かる。実施例 1, 2, 8, 9 の空気透過時の差圧は燃料電池集電体として十分使用可能な値であり、特に実施例 1, 2, 8 の炭素繊維重量が膨張黒鉛粒子重量より多い場合には、比較例の膨張黒鉛を含まない場合とあまり差がないことが分かる。

【0059】

実施例 6 と比較例 5 からアセチレンブラックに比べて膨張黒鉛による電気抵抗低減効果が大きいことが分かる。これは膨張黒鉛が柔軟性を有することによると考えられる。

【0060】

比較例 3 の電気抵抗は $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と低い値を示すが、炭素繊維のみからなる比較例 3 はシートの形態保持性が低く、ハンドリングによって壊れやすい。また結着高分子を含まない比較例 3 の電気抵抗よりも、結着高分子を含む実施例 2, 6, 9 の電気抵抗の方が低く、膨張黒鉛粒子による電気抵抗低減効果が示されている。

【0061】

比較例 3 の多孔質導電シートを 29 MPa で加圧すると炭素繊維の折損が多数発生した。これに対して、実施例 3 では折損が減少し、実施例 4, 5, 6 では折損は殆ど見られなかった。これは膨張黒鉛および PVA により炭素繊維間の加圧力の集中が緩和されたためと考えられる。

【0062】

以上の通り本発明の多孔質導電性シートは電気抵抗が低く、加圧によっても壊れにくく、かつ脱落が少ない。これらの多孔質導電シートはそのまま、または後処理をして燃料電池用集電体として用いることができる。

【0063】

【発明の効果】

この発明の多孔質導電性シートは安価であるうえに、電気抵抗が低く、加圧時の破壊、脱落が起こりにくい。また材料の酸化、溶出も少ない。したがって安価で、電圧低下や破壊が少なく、長寿命の燃料電池用集電体が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気抵抗が低く、壊れにくく、脱落が少なく、しかも安価な多孔質導電性シートを提供。

【解決手段】 少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子を含み、該無機導電粒子が柔軟性を有することを特徴とする、多孔質導電性シート。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000003159

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】

東レ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社